

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

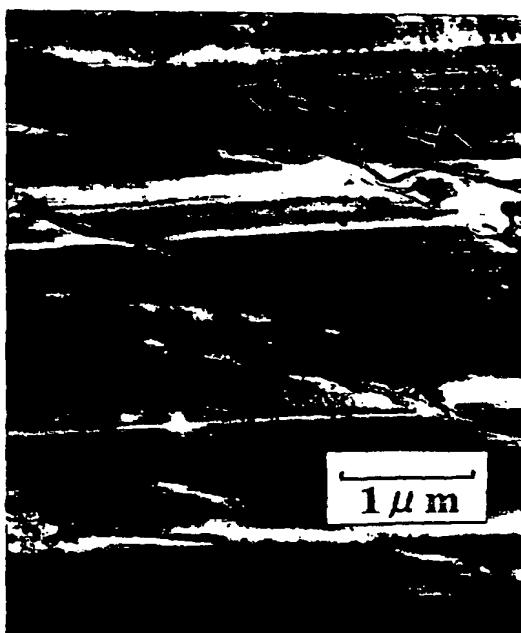
(10)国際公開番号  
WO 2004/050764 A1

- (51)国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 77/00, C08K 7/00
- (21)国際出願番号: PCT/JP2003/015487
- (22)国際出願日: 2003年12月3日 (03.12.2003)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:  
特願2002-352178 2002年12月4日 (04.12.2002) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 新田 英昭 (NITTA, Hideaki) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 豊開 真之 (CHOKAI, Masayuki) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 佐藤 和彦 (SATO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 松村 俊一 (MATSUMURA, Shunichi) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).
- 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 本多 劍 (HONDA, Susumu) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 河村 正昭 (KAWAMURA, Masaaki) [JP/JP]; 〒191-0065 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP). 大森 智 (OHMORI, Satoru) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (74)代理人: 三原 秀子 (MIHARA, Hideko); 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 株式会社帝人財産センター内 Tokyo (JP).
- (81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84)指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ

/範葉有]

(54)Title: COMPOSITE FIBER COMPRISING WHOLLY AROMATIC POLYAMIDE AND CARBON NANOTUBE

(54)発明の名称: 全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブとからなるコンポジットファイバー



(57)Abstract: Composite fibers characterized in that they comprise 100 parts by weight of a wholly aromatic polyamide consisting mainly of structural units represented by the following formulae (A) and (B): -NH-Ar<sup>1</sup>-NH- (A) -OC-Ar<sup>2</sup>-CO- (B) (wherein Ar<sup>1</sup> and Ar<sup>2</sup> each independently represents a C<sub>6-20</sub> divalent aromatic group) and 0.01 to 100 parts by weight of carbon nanotubes having an average diameter of 300 nm or smaller and an average aspect ratio of 5.0 or higher, and that the carbon nanotubes have been oriented in the fiber-axis direction. The composite fibers have excellent mechanical properties.

(57)要約: 下記式(A)及び(B)

—NH—Ar<sup>1</sup>—NH— (A)  
—OC—Ar<sup>2</sup>—CO— (B)

上記一般式(A)、(B)において、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表す。の構成単位から主としてなる全芳香族ポリアミド100重量部と、平均直径が300 nm以下、平均アスペクト比が5.0以上のカーボンナノチューブ0.01～100重量部とからなり、繊維軸方向にカーボンナノチューブが配向していることを特徴とするコンポジットファイバー。機械特性に優れる。



パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

## 明細書

全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブとからなるコンポジットファイバー

## 5 技術分野

全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブとからなるコンポジットファイバーであり、纖維軸方向にカーボンナノチューブが配向していることを特徴とする機械特性に優れたコンポジットファイバーに関するものである。

## 10 従来の技術

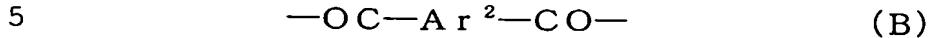
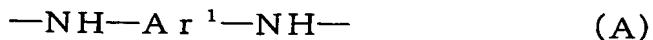
全芳香族ポリアミドは、剛直な芳香族環を連結させた構造をとり、耐熱性、機械特性、耐薬品性等に優れた素材として、纖維あるいはフィルムの形態で電気絶縁材料、各種補強剤、防弾纖維等、幅広く利用されており工業的に極めて価値の高い素材の一つであるが、使用される用途に応じて樹脂に対してより高度な特性  
15 が要求されるようになってきた。

このような要求特性を満たす技術の一つとして、熱可塑性樹脂にカーボンナノチューブをナノスケールで分散させた組成物、所謂ナノコンポジットが最近注目されており、カーボンナノチューブを例えれば特公平8-26164号公報には電解、適当なせん断作用もしくはコーミングによってマトリックス中で配向させる  
20 との記載がある。

またWO 03/085049には単層カーボンナノチューブと芳香族ポリアミドからなる組成物の製造法および纖維が記載されており、芳香族ポリアミドの無水硫酸溶液中にカーボンナノチューブを添加する方法が好ましく挙げられているが、コンポジットファイバー中のカーボンナノチューブの分散、配向状態やそれ  
25 が物性に及ぼす影響についての記載はなく、また纖維の機械特性に関する改善効果も不明である。

本発明の目的は機械特性、特に弾性率や強度が向上した全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブとからなるコンポジットファイバーを提供することにある。

すなわち下記式 (A) 及び (B)



上記一般式 (A)、(B) において、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は各々独立に炭素数 6～20 の2価の芳香族基を表わす。

の構成単位から主としてなる全芳香族ポリアミド 100 重量部と、平均直径が 300 nm 以下、平均アスペクト比が 5.0 以上のカーボンナノチューブ 0.01 10 ～ 100 重量部とからなり、纖維軸方向にカーボンナノチューブが配向していることを特徴とするコンポジットファイバーである。

とくにカーボンナノチューブが多層カーボンナノチューブの場合は、下記式 (1)

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_{\pi/2}^{3\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_{\pi/2}^{3\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \\ F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

15 式中  $\phi$  は X 線回折測定における方位角、I は多層カーボンナノチューブの 002 結晶面の回折強度である。

にて求められるカーボンナノチューブの配向係数 F が 0.1 以上であることが好ましい。

また偏光ラマン分光測定で入射レーザーを纖維の側面に纖維軸と直交方向から照射したときのカーボンナノチューブ由来のラマンスペクトルにおいて下記式 (2)

$$P = I_{yy} / I_{xx} \quad (2)$$

式中、レーザー偏光面を纖維軸と平行に配置した場合の G バンド強度を  $I_{xx}$ 、レーザー偏光面を纖維軸と垂直に配置した場合の G バンド強度を  $I_{yy}$  とする。

で表される配向度  $P$  が 0 以上 0.7 以下を満たすことが好ましい。

また本発明は上記のコンポジットファイバーの製造方法である。

#### 図面の簡単な説明

5 図 1 は実施例 2 において製造したコンポジットファイバーの纖維軸とほぼ平行方向に切断した纖維断面から観察した電子顕微鏡 (TEM) 写真である。図中の矢印は纖維軸方向であり、白線は纖維を切断したときにカーボンナノチューブがカッターに引きずられることによりついた跡である。

10 図 2 は実施例 3 において製造したコンポジットファイバーの纖維軸とほぼ平行方向に切断した纖維断面から観察した電子顕微鏡 (TEM) 写真である。図中の矢印は纖維軸方向であり、白線は纖維を切断したときにカーボンナノチューブがカッターに引きずられることによりついた跡である。

15 図 3 は実施例 5 において製造したコンポジットファイバーの纖維軸とほぼ平行方向に切断した纖維断面から観察した電子顕微鏡 (TEM) 写真である。図中の矢印は纖維軸方向であり、白線は纖維を切断したときにカーボンナノチューブがカッターに引きずられることによりついた跡である。

#### 発明の好ましい実施形態

以下、本発明について詳述する。

20 (カーボンナノチューブについて)

本発明のコンポジットファイバーにおけるカーボンナノチューブとしては、平均直径が 300 nm 以下、好ましくは 0.3 ~ 250 nm、より好ましくは 0.3 ~ 200 nm、さらに好ましくは 0.4 ~ 100 nm である。直径が 0.3 nm 以下のものは実質的に製造が困難であり、300 nm 以上のものは溶媒中での分散が困難なため好ましくない。

また平均アスペクト比の好ましい値として上限の制限はないが下限としては 5.0 以上好ましくは 10.0 以上、さらに好ましくは 20.0 以上である。平均アスペクト比が 5.0 より小さいと、纖維の機械特性に対する改善効果が充分でな

くなるため好ましくない。カーボンナノチューブの平均直径およびアスペクト比は、電子顕微鏡による観察から求めることが出来る。例えばTEM（透過型電子顕微鏡）測定を行い、その画像から直接カーボンナノチューブの直径および長手方向の長さを測定することが可能である。またコンポジットファイバー中のカーボンナノチューブの形態は例えば纖維軸と平行に切断した纖維断面のTEM（透過型電子顕微鏡）測定により把握することが出来る。

カーボンナノチューブの形状としてはグラフェンシートが円筒状に巻かれたもので、この円筒が単層のものでも複数の層からなるものでも構わない。またグラフェンシートがカップ状に積み重なったものでも構わない。すなわち本発明におけるカーボンナノチューブとしては、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カップスタック型カーボンナノチューブが好ましく挙げられる。

これらカーボンナノチューブは従来公知の方法で製造され、気相流動法、触媒担持型気相流動法、レーザーアブレーション法、高压一酸化炭素法、アーク放電法等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

#### 15 (全芳香族ポリアミドについて)

本発明のコンポジットファイバーにおける全芳香族ポリアミドは、実質的に下記式(A)及び(B)



20 上記一般式(A)、(B)において、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表わす。

の2つの構成単位が交互に繰り返された構造からなる全芳香族ポリアミドである。

上記 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は、各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基であるが、その具体例としては、メタフェニレン基、パラフェニレン基、オルトフェニレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基、4, 4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 4'-ジフェニレンスルフィド基、4, 4'-ジフェニレンスルホン基、4, 4'-ジフェニレンケトン基、4, 4'-ジフェニレンエーテル基、3, 4'-ジフェニレンエーテル基、メタ

キシリレン基、パラキシリレン基、オルトキシリレン基等が挙げられる。

これらの芳香族基の水素原子のうち1つまたは複数がそれぞれ独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～10のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数6～10の芳香族基で置換されていてもよい。なお、上記式(A)及び／又(B)の構成単位が、2種以上の芳香族基からなる共重合体であっても差し支えない。

これらのうち、Ar<sup>1</sup>はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3, 4'-ジフェニレンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基と3, 4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましく、パラフェニレン基と3, 4'-ジフェニレンエーテル基とを併用した場合にはそのモル比が1:0. 8～1:1. 2の範囲にあることがさらに好ましい。

Ar<sup>2</sup>はメタフェニレン基、パラフェニレン基、が好ましく、パラフェニレン基がさらに好ましい。

すなわち本発明において好適に用いられるものとして具体的には、Ar<sup>1</sup>がパラフェニレン基及び3, 4'-ジフェニレンエーテル基であり、Ar<sup>2</sup>がパラフェニレン基である共重合体であって、その共重合比(Ar<sup>1</sup>のパラフェニレン基と3, 4'-ジフェニレンエーテル基のモル比)が1:0. 8～1:1. 2の範囲にある全芳香族ポリアミド、およびAr<sup>1</sup>とAr<sup>2</sup>がともにパラフェニレン基である全芳香族ポリアミドを挙げることが出来る。

これらの全芳香族ポリアミドは溶液重合法、界面重合法、溶融重合法など従来公知の方法にて製造する事が出来る。重合度は芳香族ジアミン成分と芳香族ジカルボン酸成分の比率によりコントロールすることが出来、得られるポリマーの分子量としては98重量%濃硫酸に0. 5 g/100 mLの濃度で溶かした溶液を25 30°Cにて測定した特有粘度(inherent viscosity)η<sub>inh</sub>が0. 05～20 dL/gであることが好ましく、1. 0～10 dL/gの間に有るものがより好ましい。

(組成)

本発明のコンポジットファイバーの組成としては全芳香族ポリアミド100重量部に対して、カーボンナノチューブが0.01～100重量部、好ましくは0.1～60重量部、さらに好ましくは1～10重量部である。カーボンナノチューブが0.01重量部未満だと機械特性の向上の効果が観察されにくく、100重量部より上のものは紡糸が困難となる。

(配向、及び配向方法について)

本発明ではコンポジットファイバー中のカーボンナノチューブが纖維軸方向に配向していることを特徴とする。かかるカーボンナノチューブの配向性は纖維時軸と平行に切断した纖維断面を直接TEM等の電子顕微鏡で観察する他に、本発明ではX線回折測定あるいは偏向ラマン分光測定により評価する。カーボンナノチューブが多層カーボンナノチューブの場合は下記式(1)

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

で表される配向係数Fを用いることが出来る。(角元正夫、他「高分子X線回折」1968年、丸善)

式中 $\phi$ はX線回折測定における方位角であり、Iは多層カーボンナノチューブの002結晶面の回折強度を表すものである。

本発明における多層カーボンナノチューブの配向係数Fの値は0.1以上であることが好ましい。さらに好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上である。Fの値は高ければ高いほど好ましいが、多層カーボンナノチューブが完全配向した場合の理論上の上限値は1.0である。

偏光ラマン分光測定とは入射レーザーを纖維の側面に纖維軸と直交方向から照射したときのカーボンナノチューブ由来のラマンスペクトルにおいて下記式(2)

$$P = I_{YY} / I_{XX} \quad (2)$$

式中、レーザー偏光面を纖維軸と平行に配置した場合のGバンド強度を  $I_{XX}$ 、  
レーザー偏光面を纖維軸と垂直に配置した場合のGバンド強度を  $I_{YY}$  とする。  
で表される配向度  $P$  にて配向性を評価する方法である。本発明では配向度  $P$  が 0  
5 以上 0.7 以下を満たすことが好ましい。

かかる偏向ラマン分光測定は、単層カーボンナノチューブの場合に特に有効  
であるが、多層カーボンナノチューブの場合でも適用可能である。特に多層カー  
ボンナノチューブの含有量が少なく、カーボンナノチューブのX線回折ピークが  
ポリマーの回折パターンに隠れてしまう場合には偏向ラマン分光測定にて配向度  
10 を測定することが好ましい。

単層カーボンナノチューブの場合、配向度  $P$  はナノチューブが纖維軸方向に  
平行に配向したときに  $P = 0$  に漸近し、ランダムな配向では  $P = 1$  となる。 $P$  の  
値の上限としてより好ましくは 0.5、さらに好ましくは 0.3 であり、0 に近  
いほど好ましい。一方、多層カーボンナノチューブの場合は、単層カーボンナノ  
15 チューブの場合と比べて  $P$  の値は高めに出る傾向があり、文献 (A. M. Rao  
ら, Phys. Rev. 84 (8), 1820 (200)) でも完全配向した多層  
カーボンナノチューブ単独で測定した場合の理論値として、 $P = 0.36$  という  
値が紹介されている。本発明で多層カーボンナノチューブの場合、 $P$  の値が 0.  
5 ~ 0.6 であっても十分配向していると言える。

20 また本発明ではコンポジットファイバーにおける全芳香族ポリアミドも纖維  
軸方向に配向していることが好ましく、その配向係数  $F$  が 0.5 以上であること  
が好ましい。より好ましくは 0.6 以上、さらに好ましくは 0.7 以上である。  
ここで配向係数  $F$  とは式 (1) で全芳香族ポリアミドの 200 結晶面の回折強度  
I に着目して求められるものである。

25 カーボンナノチューブおよび全芳香族ポリアミドの纖維軸方向への配向方法  
としては全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブからなる混合溶液から紡糸  
する際、流動配向、液晶配向、せん断配向、又は延伸配向させる事等が挙げられ  
る。得られた纖維組成物をさらに延伸配向させることによりカーボンナノチュー

ブの配向係数を上昇させる事も本発明のコンポジットファイバーを得るうえでさらに好ましい。配向係数Fの上昇度としては0.01以上好ましくは0.05さらには0.1以上が好ましい。また配向度Pの減少度としては、0.01以上好ましくは0.05さらには0.1以上が好ましい。

5 (コンポジットファイバーの製造法)

本発明のコンポジットファイバーの製造法としては、全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブの混合溶液を調製し、その混合溶液から紡糸する方法が好ましい。かかる際に用いられる溶媒としては、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、あるいは100%硫酸、りん酸、ポリリ10 ん酸、メタンスルホン酸等の酸溶媒が挙げられる。

混合溶液を調製する方法としては、公知のいかなる方法でも適用できるが例えば、①全芳香族ポリアミドの溶液に、固体のカーボンナノチューブを添加する。②全芳香族ポリアミド溶液とカーボンナノチューブの溶媒分散液とを混合する。③カーボンナノチューブの溶媒分散液に固体の全芳香族ポリアミドを添加する。15 ④カーボンナノチューブの溶媒分散液中で、全芳香族ポリアミドのIn-situ重合を行う。などを挙げることが出来る。いずれにしても混合溶液内でカーボンナノチューブが均一に分散していることが、カーボンナノチューブの配向つまりはコンポジットファイバーの機械物性向上のためには重要であり、その観点からは①の、粘度の高いポリアミド溶液にカーボンナノチューブ粉末を添加する、という方法は均一分散に懸念が残る。従って、混合溶液の調製方法としてまずカーボンナノチューブの溶媒分散液を作成することが好ましい。しかしながらカーボンナノチューブはそれ自身溶解性が低くまた絡み合いが顕著なため、一般的に溶媒に対する分散性に乏しい場合が多いことから、本発明では良好な分散状態にあるカーボンナノチューブ分散液を得ることが望ましい。

20 25 カーボンナノチューブの溶媒に対する分散性を評価するには、外観を直接観察する他に、溶媒中での粒度分布を測定する方法が挙げられる。カーボンナノチューブの粒度分布は、動的光散乱法、レーザー回折法等で測定可能である。

本発明では、カーボンナノチューブの溶媒に対する分散性および混合溶液中で

の分散性を高めるために、予めカーボンナノチューブに何らかの処理を施すことが好ましい。処理方法としては、カーボンナノチューブのチューブ構造が保たれる限り特に制限はないが、具体的には超音波処理や物理的な微細化処理、強酸処理および化学的な表面処理等を挙げることが出来る。

- 5 物理的な微細化処理としては、ボールミルを用いた乾式のミル処理、ビーズミルを用いた湿式のミル処理、ホモジナイザー等によるせん断処理等が挙げられる。これらの処理によりカーボンナノチューブを微細化して分散性を高めることが可能であるが、一方で処理しすぎるとアスペクト比の大幅な低下、ナノチューブ構造自体の損傷が起こる恐れがあり、それに留意して行うことが必要である。
- 10 カーボンナノチューブに対する強酸処理としては、具体的には pH 0.01 ~ 2 の強酸を用いて処理することが挙げられる。強酸処理によりカルボン酸や水酸基を置換基として有するカーボンナノチューブを得ることができ、溶媒や全芳香族ポリアミドに対する親和性を高めて分散性を向上させることが出来る。使用可能な pH 0.01 ~ 2 の強酸としては、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、
- 15 重クロム酸、およびこれらの混酸等が挙げられるが、なかでも硝酸や、硫酸と硝酸との混酸、重クロム酸と硫酸との混酸を用いることが好ましく、特に濃度の高いものを用いることが好ましい。無水硫酸などの無水の酸はカルボン酸を置換基として導入する目的に際しては好ましくない。また強酸処理は超音波存在下で行うことが好ましい。強酸処理後、処理液を水に分散させてからろ過、洗浄を行うことによりカーボンナノチューブを単離することが出来る。強酸処理の場合も、物理的な微細化処理の場合と同様に処理しすぎるとナノチューブ構造の損傷が起こる可能性があるので、それに留意して行うことが好ましい。特に単層カーボンナノチューブの場合は、出来る限り表面に損傷のないものを用いて強酸処理を行うことが望ましい。
- 20 かかる強酸処理を施すことにより酸素原子を適当な存在割合で有するカーボンナノチューブを得ることができるが、カーボンナノチューブ表面の酸素原子の存在割合が、炭素原子 100 に対して 2 ~ 25 の範囲であることが好ましい。カーボンナノチューブ表面の酸素原子の存在は ESCA 等の表面分析手法により確

かめることができる。

さらにカーボンナノチューブの化学的な表面処理として、強酸処理に次いでエステル化させたりアミド化させたりすることも好ましい。これらの官能基が導入されたことはIR測定やESCAによる表面元素比の変化等で確認することができる。<sup>5</sup>

ここでエステル化の方法としては例えば強酸処理後のカーボンナノチューブ中のカルボン酸とジアリールカーボネートとを反応させることによりアリールエステル体を得る方法が挙げられる。反応は触媒の存在下で行うことが好ましく、触媒としては例えば、4-アミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、4-ピペリジノピリジン、<sup>10</sup> 4-ピロリノピリジン、2-メチル-4-ジメチルアミノピリジン等のピリジン系化合物が挙げられる。これらのうち、4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジンが特に好ましい。

またアミド化の方法としては例えば上記のように強酸処理に次いでエステル化させて得られるカーボンナノチューブのアリールエステル体にアニリン、ナフチルアミン、パラフェニレンジアミン、およびメタフェニレンジアミン等のアミン化合物を反応させる方法が挙げられる。<sup>15</sup>

これらの処理方法は単独で行ってもよいし、組み合わせて行ってもよい。本発明では、物理的な微細化処理を特に好ましい処理として挙げることが出来る。

カーボンナノチューブの溶媒分散液から、前述したように全芳香族ポリアミドとの混合溶液が得られる。かかる混合溶液中のカーボンナノチューブの分散もまた重要であり、できる限り均一に分散していることが望ましい。この時点での分散性は、混合溶液を直接光学顕微鏡で観察することである程度把握することが出来る。混合溶液からの紡糸方法は、湿式、乾式、乾式湿式の併用いずれを用いても良い。前述したように紡糸工程において、流動配向、液晶配向、せん断配向、又は延伸配向させる事により全芳香族ポリアミドおよびカーボンナノチューブの配向を高め機械特性を向上させる事が出来る。全芳香族ポリアミドが例えば、Ar<sup>1</sup>がパラフェニレン基及び3, 4'-ジフェニレンエーテル基でありAr<sup>2</sup><sup>25</sup>

- がパラフェニレン基であって、その共重合比（ $A_{r^1}$ のパラフェニレン基と3, 4' -ジフェニレンエーテル基のモル比）が1:0. 8～1:1. 2の範囲にある共重合全芳香族ポリアミドの場合は、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒を混合溶媒として乾湿式紡糸を行った後、高温下、  
5 高倍率で延伸配向させることによりコンポジットファイバーを得ることが出来る。かかる際の好ましい延伸倍率としては2～40倍、より好ましくは5～30倍であるが、最大延伸倍率（MDR）になるべく近づけて延伸することが機械物性の面で望ましい。好ましい延伸配向時の温度としては100°C～800°C、より好ましくは200°C～600°Cである。また全芳香族ポリアミドが例えば、 $A_{r^1}$   
10 と $A_{r^2}$ とともにパラフェニレン基であるポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）の場合は、100%硫酸、りん酸、ポリりん酸、メタンスルホン酸等の酸溶媒を混合溶媒として、液晶紡糸によりコンポジットファイバーを得ることが出来る。液晶紡糸では通常、高いドラフト比でキャップから溶液を紡糸することにより配向させることができる。  
15 本発明で得られる全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブからなるコンポジットファイバーは、纖維軸方向に組成物中のカーボンナノチューブが配向している事により機械特性、とくに弾性率や引っ張り強度に優れている。

### 実施例

- 20 以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれら実施例により何ら限  
定されるものではない。
- (1) カーボンナノチューブの平均直径および平均アスペクト比：(株) 日立製  
作所製TEM（透過型電子顕微鏡、H-800型）を用いて測定した。カーボン  
ナノチューブを濃度0. 1 mg/mLでN-メチル-2-ピロリドン（以下、  
25 NMPと略す。）に超音波処理下で分散させた後、TEM測定用グリッドにそ  
の分散液を滴下し、減圧乾燥して得られたサンプルを観察した。画像から直径お  
よび長さを直接測定して、その平均値を求めた。
- (2) カーボンナノチューブの動的光散乱測定：大塚電子（株）製ダイナミック

光散乱光度計DLS-7000を使用した。濃度0.01mg/mLのカーボンナノチューブのNMP分散液を調製し、それを1時間超音波処理した後、Arレーザーにて25°Cで動的光散乱測定を行い、ヒストグラム法解析により粒度分布および平均粒径を算出した。

- 5 (3) X線回折測定：X線発生装置（理学電機社製RU-B型）はターゲットCuK $\alpha$ 線、電圧45kV、電流70mAの条件にて測定した。入射X線はオスミック社製多層膜ミラーにより集光及び単色化して、試料の断面を垂直透過法で測定した。回折X線の検出は大きさ200mm×250mmのイメージングプロート（富士写真フィルム製）を用い、カメラ長250mmの条件で測定した。
- 10 (4) 偏向ラマン分光測定：ラマン分光装置は、顕微レーザーラマン分光測定装置（堀場ジョバンイボン製LabRAMHR）を用いた。励起レーザー光源として波長785nmの半導体レーザーを用い、レーザービーム径は約1μmに集光した。かかる装置を使い、以下のようにして偏光ラマン分光測定を行なった。入射レーザーを纖維組成物の側面に纖維軸と直交方向から照射してカーボンナノチ
- 15 ューブのラマンスペクトルを測定する際、レーザー偏光面を纖維軸と平行に配置した場合のラマンシフト波数1580cm $^{-1}$ 付近のグラファイト構造由来のGバンド強度(I<sub>xx</sub>)、レーザー偏光面を纖維軸と垂直に配置した場合のGバンド強度(I<sub>yy</sub>)を測定した。
- (5) 繊維の機械特性：オリエンテック株式会社製テンション万能試験機122
- 20 5Aを用いて、得られた纖維の单糸での引張り試験を行い、弾性率および強度を求めた。
- (6) コンポジットファイバー中のカーボンナノチューブの観察：纖維軸とほぼ平行に切断した纖維断面のTEM（透過型電子顕微鏡）測定を行い、その画像からカーボンナノチューブの配向性を評価した。
- 25 (7) カーボンナノチューブ表面の元素分析：ESCA（X線光電子分光測定）により評価した。VG社製ESCALAB-200を用い、MgK $\alpha$ 線(300w)、光電子取出角=45度で測定した。

### 参考例 1 : アラミド樹脂溶液の作成

十分に乾燥した攪拌装置付きの三口フラスコに、脱水精製したNMP 2152 g、p-フェニレンジアミン27.04 g及び3、4'—ジアミノジフェニルエーテル50.06 gを常温下で添加し窒素中で溶解した後、氷冷し攪拌しながら5 テレフタル酸ジクロリド101.51 gを添加した。その後徐々に昇温して最終的に80°C、60分反応させたところで水酸化カルシウム37.04 gを添加して中和反応を行い、NMPのアラミド樹脂溶液を得た。得られたドープを水にて再沈殿することにより得たアラミド樹脂の濃度0.5 g / 100 mLの濃硫酸溶液を30°Cで測定した特有粘度は3.5 dL / gであった。

10

### 参考例 2 : 単層カーボンナノチューブの合成

多孔性担体にY型ゼオライト粉末（東ソー製；HSZ-320NAA）を用い、触媒金属化合物に酢酸第二鉄と酢酸コバルトを用いて、Fe / Co触媒をゼオライトに担持した。触媒の担持量はそれぞれ2.5重量%に調製した。その後、石英ポートに触媒粉末を乗せてCVD装置の石英管内に設置して真空排気をおこない、流量10 mL / 分でArガスを導入しながら室温から800°Cまで昇温した。所定の800°Cに達した後、エタノール蒸気を流量3000 mL / 分で導入し、Ar / エタノール雰囲気下で30分間保持した。得られた黒色の生成物をレーザーラマン分光法および透過型電子顕微鏡で分析した結果、単層カーボンナノチューブが生成していることが確認された。ついで、得られた生成物（単層カーボンナノチューブ / ゼオライト / 金属触媒）を、フッ化水素酸10%に3時間浸漬後、中性になるまでイオン交換水で洗浄することでゼオライトおよび金属触媒を除去してカーボンナノチューブを精製した。得られたカーボンナノチューブをTEMにて観察したところ、平均直径は1.2 nm、平均アスペクト比は100以上で25 あった。ただし多くが幅約10 nmほどのバンドル構造をとっていた。

### 参考例 3 : 多層カーボンナノチューブの合成

CVD装置における反応温度を600°Cとした以外は参考例2と同様にして反

を行ったところ多層カーボンナノチューブが生成していることを確認した。参考例2と同様にして精製してゼオライトおよび金属触媒を除去した後、電気焼成炉（倉田技研（株）製、SCC-U-90／150）を用いて黒鉛化処理を行った。まず真空下室温から1000°Cまで30分かけて昇温し、次いでアルゴン雰囲気  
5 下、圧力5 atmで1000°Cから2000°Cまで30分で昇温、さらに200  
0°Cから2800°Cまで1時間かけて昇温して焼成することにより、黒鉛化処理  
された多層カーボンナノチューブを得た。得られたカーボンナノチューブをTEMで観察したところ、平均直径が58 nm、平均アスペクト比が36であった。

## 10 実施例1

NMP 74. 3 gに参考例3で合成した多層カーボンナノチューブ0. 75 g  
を加え、発振周波数38 kHzの超音波により16時間超音波処理を行った。このNMP分散液に、参考例1で作成したNMPのアラミド樹脂溶液237. 5 g  
を加えて温度80°Cで4時間攪拌することにより、アラミド樹脂/カーボンナノ  
15 チューブ=95/5（重量比）の混合ドープを得た。かくして得られたポリマードープを孔径0. 3 mm、L/D=1、孔数5個のキャップを用いて、シリンダー温度50°CにてNMP 30重量%の水溶液である温度50°Cの凝固浴中に速度  
3 m/分にて押出した。キャップ面と凝固浴面との距離は10 mmとした。凝固  
浴から取り出した纖維を50°Cの水浴中にて水洗し、120°Cの乾燥ローラーで  
20 乾燥後、500°Cの熱板上にて延伸させた。先にこの延伸工程における最大延伸倍率（MDR）を求め、実際はその0. 9倍の倍率（20. 3倍、速度60. 9  
m/分）で延伸を行いコンポジットファイバーを得た。ファイバーの単纖維径は  
1. 58 dtex、この延伸ファイバーのX線回折測定により、カーボンナノチ  
ューブの配向係数Fは0. 25、アラミド樹脂の配向係数Fは、0. 750と求  
25 められた。また引張り試験の結果、弾性率は75. 4 GPa、強度は26. 2 c  
N/dtexであった。

## 実施例2

NMP 904 g に参考例 3 で合成した多層カーボンナノチューブ 5 g を加え、そのNMP分散液を湿式分散機D Y N O - M I L L (T Y P E K D L) にて、0.3 mm  $\phi$  のジルコニア製ビーズを用い周速 10 m/s にて循環させて 30 分間ビーズミル処理を行った。TEM測定から処理後のカーボンナノチューブの平均直径は 29 nm、平均アスペクト比は 5.8 と求められた。また動的光散乱測定により NMP 中での平均粒径を求めたところ 835 nm であり、処理前の 1147 nm よりも小さくなっていた。かくして得られたNMP分散液 55 g を 16 時間超音波処理後、参考例 1 のアラミド樹脂溶液 245 g を加えて温度 80°C で 4 時間攪拌することにより、アラミド樹脂/カーボンナノチューブ = 98/2 (重量比) の混合ドープを得た。この混合ドープをスライドガラス上にのせて光学顕微鏡で観察したところ、カーボンナノチューブの分散性が向上していることが確かめられた。実施例 1 と同様にして紡糸を行いコンポジットファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表 1 に示した。またコンポジットファイバーの纖維軸とほぼ平行に切断した纖維断面の TEM (透過型電子顕微鏡) 測定を行った。その写真を図 1 に示す。黒い棒状の形態をしたカーボンナノチューブが纖維軸方向に沿って配向していることが分かった。またその幅および長さは、加えたカーボンナノチューブの平均直径および長手方向の長さとほぼ同程度であった。

### 実施例 3

NMP 990 g に参考例 3 で合成した多層カーボンナノチューブ 10 g を加え、その分散液を湿式分散機D Y N O - M I L L (T Y P E K D L) にて、0.3 mm  $\phi$  のジルコニア製ビーズを用い周速 10 m/s にて循環させて 1 時間ビーズミル処理を行った。TEM測定から処理後のカーボンナノチューブの平均直径は 32 nm、平均アスペクト比は 5.3 であった。また動的光散乱測定から求めた平均粒径は 886 nm であった。このNMP分散液 75 g を 16 時間超音波処理した後、参考例 1 のアラミド樹脂溶液 237.5 g を加えて温度 80°C で 4 時間攪拌することにより、アラミド樹脂/カーボンナノチューブ = 95/5 (重量比) の混合ドープを得た。実施例 1 と同様にして紡糸を行いコンポジットファイ

バーを得た。このファイバーの各種物性を表1に示した。またコンポジットファイバーの纖維軸とほぼ平行に切断した纖維断面のTEM(透過型電子顕微鏡)測定を行った。その写真を図2に示す。実施例2と同様に黒い棒状の形態をしたカーボンナノチューブが纖維軸方向に沿って配向していることが分かった。

5

#### 実施例4

参考例3で合成した多層カーボンナノチューブ2gに濃度約9.8%の濃硫酸15.0mLを加え攪拌した後、0°Cまで冷却してから濃度約6.1%の濃硝酸5.0mLをゆっくりと滴下した。次いで70°Cの温水浴中、発振周波数38kHzの超音波により1時間処理を行った。室温まで冷却後この強酸溶液を水中に分散し、孔径0.2μmのテフロン製メンブレンフィルター(ミリポア社製)を用いて充分にろ過、洗浄を行い、カーボンナノチューブを回収した。TEM測定から強酸処理後のカーボンナノチューブの平均直径は26nm、平均アスペクト比は5.6であった。また動的光散乱測定から求めた平均粒径は552nmであった。またESCAにて表面の元素分析を行ったところ、炭素92.6%、酸素7.4%であった。このカーボンナノチューブ0.3gをNMP5.5gに分散させ16時間超音波処理した後、アラミド樹脂溶液24.5gを加えて温度80°Cで4時間攪拌することにより、アラミド樹脂/カーボンナノチューブ=98/2(重量比)の混合ドープを得た。この混合ドープの光学顕微鏡観察から、カーボンナノチューブの分散性が高いことが確かめられた。実施例1と同様にして紡糸を行いコンポジットファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表1に示した。

#### 実施例5

実施例4で得られた強酸処理したカーボンナノチューブ0.75gをNMP7.4.3gに分散させ16時間超音波処理した後、アラミド樹脂溶液237.5gを加えて温度80°Cで4時間攪拌することにより、アラミド樹脂/カーボンナノチューブ=95/5(重量比)の混合ドープを得た。この混合ドープの光学顕微鏡観察から、この場合でもカーボンナノチューブの分散性が高いことが確かめら

れた。実施例 1 と同様にして紡糸を行いコンポジットファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表 1 に示した。また実施例 3 の場合と同様にコンポジットファイバーの纖維軸とほぼ平行に切断した纖維断面の TEM (透過型電子顕微鏡) 測定を行い (図 3)、カーボンナノチューブが纖維軸方向に沿って配向して 5 いることを確認した。

## 実施例 6

実施例 4 で得られた強酸処理したカーボンナノチューブ 1 g に 10 g のフェノールを加え乳鉢にて 10 分間約 70 °C で処理したのちに 70 °C の温水浴中で発振 10 周波数 28 kHz の超音波にて 10 分間超音波処理した。これにジフェニルカーボネート 100 g、ジメチルアミノピリジン 0.061 g を加え、常圧下 20 0 °C で反応を開始した。30 分後常圧のまま 220 °C に昇温し、系内を徐々に減压した。反応開始から 3 時間後さらに、昇温、減压し、反応開始から 5 時間後、系内の最終到達温度を 320 °C、真空度を約 0.5 mmHg (66.7 Pa) と 15 し反応により生成したフェノール及びジフェニルカーボネートを系外へゆっくりと除去した。反応終了後残留物にジクロロメタンを加え孔径 0.2 μm のテフロン製メンブレンフィルター (ミリポア社製) にて吸引ろ過することで残留したフェノール及びジフェニルカーボネートを除去し 0.8 g のカーボンナノチューブを分離精製した。TEM 測定から反応後のカーボンナノチューブの平均直径は 2 20 8 nm、平均アスペクト比は 50 であった。また動的光散乱測定から求めた平均粒径は 582 nm であった。また ESCA にて表面の元素分析を行ったところ、炭素 94.3%、酸素 5.7% であり強酸処理品と比べて炭素量が増えていることからエステル化反応が進行したことが示唆された。かくして得られたカーボンナノチューブフェニルエステル体 0.75 g を用い、実施例 5 と同様にしてアラ 25 ミド樹脂 / カーボンナノチューブ = 95 / 5 (重量比) の混合ドープを作成し、紡糸してコンポジットファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表 1 に示した。

### 実施例 7

実施例 6 の手法で得られたカーボンナノチューブフェニルエステル体 1 g に 50 g のフェノールを加え乳鉢にて 10 分間約 70 °C で処理したのちに 70 °C の温水浴中で発振周波数 28 kHz の超音波にて 10 分間超音波処理した。これに 5 アニリン 100 g を加え、常圧下 200 °C で反応を開始した。30 分後常圧のまま 220 °C に昇温した。反応開始から 1 時間後さらに昇温し、反応開始から 3 時間後、系内の最終到達温度を 280 °C、真空度を約 0.5 mmHg (66.7 Pa) とし反応により生成したフェノール及びアニリンを系外へゆっくりと除去した。反応終了後残留物にジクロロメタンを加え孔径 0.2 μm のテフロン製メンブレンフィルター（ミリポア社製）にて吸引ろ過することで残留したフェノール及びアニリンを除去し 0.9 g のカーボンナノチューブを分離精製した。TEM 測定から反応後のカーボンナノチューブの平均直径は 29 nm、平均アスペクト比は 4.8 であった。また動的光散乱測定から求めた平均粒径は 539 nm であった。また ESCA にて表面の元素分析を行ったところ、炭素 94.1%、窒素 1.15%、酸素 4.4% でありフェニルエステル体と比べて窒素が検出され酸素量が減っていることからアミド体が生成していることが示唆された。かくして得られたカーボンナノチューブフェニルアミド体 0.75 g を用い、実施例 5 と同様にしてアラミド樹脂／カーボンナノチューブ = 95/5 (重量比) の混合ドープを作成し、紡糸してコンポジットファイバーを得た。このファイバーの各種物性を 15 表 1 に示した。

### 実施例 8

昭和電工（株）製多層カーボンナノチューブ（商品名 VGC F）を用いた他は、実施例 2 に従ってコンポジットファイバーを得た。なおビーズミル処理後のカーボンナノチューブの平均直径は 107 nm、平均アスペクト比は 3.1 であった。また動的光散乱測定から求めた平均粒径は 1010 nm であった。このファイバーの各種物性を表 1 に示した。

### 実施例 9

昭和電工（株）製多層カーボンナノチューブ（商品名 V G C F）を用いた他は、実施例 4 に従ってコンポジットファイバーを得た。なお強酸処理後のカーボンナノチューブの平均直径は 9.4 nm、平均アスペクト比は 2.8 であった。また 5 動的光散乱測定から求めた平均粒径は 6.82 nm であった。このファイバーの各種物性を表 1 に示した。

### 実施例 10

NMP 5.0 g に参考例 2 で合成した単層カーボンナノチューブ 0.15 g を加え、発振周波数 3.8 kHz の超音波により 1.6 時間超音波処理を行った。この NMP 分散液に、参考例 1 のアラミド樹脂溶液 24.7.5 g を加えて温度 80°C で 4 時間攪拌することにより、アラミド樹脂／カーボンナノチューブ = 9.9 / 1 (重量比) の混合ドープを得た。実施例 1 と同様にして紡糸を行いコンポジットファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表 1 に示した。

15

### 実施例 11

参考例 2 で得た単層カーボンナノチューブ 0.5 g に濃度約 9.8 % の濃硫酸 1.50 mL を加え攪拌した後、0°C まで冷却してから濃度約 6.1 % の濃硝酸 5.0 mL をゆっくりと滴下した。次いで 70°C の温水浴中、発振周波数 3.8 kHz の超音波により 1 時間処理を行った。室温まで冷却後この強酸溶液を水中に分散し、孔径 0.2 μm のテフロン製メンブレンフィルター（ミリポア社製）を用いて充分にろ過、洗浄を行い、カーボンナノチューブを回収した。なお強酸処理後のカーボンナノチューブの平均直径は 1.1 nm、平均アスペクト比は 100 以上であった。ただし処理前と同じく多くが幅約 10 nm ほどのバンドル構造をとっていた。また動的光散乱測定から求めた平均粒径は 1.89 nm であり、処理前の 2.50 nm よりも小さくなっていた。また ESCA にて表面の元素分析を行ったところ、炭素 93.4%、酸素 6.6% であった。このカーボンナノチューブ 0.15 g を用いて実施例 10 と同様にしてアラミド樹脂／カーボンナノチューブ =

99/1 (重量比) の混合ドープを得た。この混合ドープの光学顕微鏡観察から、カーボンナノチューブの分散性が高いことが確かめられた。実施例1と同様にして紡糸を行いコンポジットファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表1に示した。

5

#### 比較例1

参考例1で作成したNMPのアラミド樹脂溶液245gに、さらにNMP55gを加えて温度80°Cで4時間攪拌することにより、実施例とほぼ同じポリマー濃度であるカーボンナノチューブを含まないアラミド樹脂溶液を得た。この溶  
10 液から実施例1と同様に紡糸を行い、アラミドファイバーを得た。このファイバーの各種物性を表1に示した。

#### 比較例2

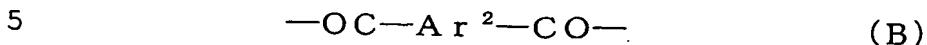
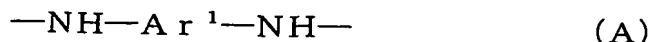
実施例1における紡糸工程において、延伸前の120°Cの乾燥ローラーにより  
15 乾燥させた後のコンポジットファイバーを取り出し、各種物性を評価した。その結果を表1に示した。

一  
九

| カーボンナノチューブ |      |            |            | 延伸倍率 | 単繊維径<br>dtex | カーボンナノチューブの<br>配向度 | アミド樹脂<br>の配向度 | 繊維の機械特性 |            |               |
|------------|------|------------|------------|------|--------------|--------------------|---------------|---------|------------|---------------|
|            | 型    | 含有量<br>wt% | 処理方法       |      |              | 配向係数F              | 配向度P          | 配向係数F   | 弾性率<br>GPa | 強度<br>cN/dtex |
| 実施例1       | MWNT | 5          | 超音波処理のみ    | 20.3 | 1.58         | 0.25               | -             | 0.750   | 75.4       | 26.2          |
| 実施例2       | MWNT | 2          | ビーズミル処理    | 20.7 | 1.40         | -                  | 0.48          | 0.748   | 80.5       | 28.6          |
| 実施例3       | MWNT | 5          | ビーズミル処理    | 21.6 | 1.17         | 0.524              | -             | 0.752   | 81.2       | 30.9          |
| 実施例4       | MWNT | 2          | 強酸処理       | 19.7 | 1.78         | -                  | 0.56          | 0.749   | 74.2       | 27.4          |
| 実施例5       | MWNT | 5          | 強酸処理       | 18.9 | 1.87         | 0.412              | -             | 0.755   | 77.4       | 26.5          |
| 実施例6       | MWNT | 5          | 強酸処理→エステル化 | 21.5 | 1.55         | 0.430              | -             | 0.750   | 74.5       | 27.7          |
| 実施例7       | MWNT | 5          | 強酸処理→アミド化  | 20.0 | 1.52         | 0.487              | -             | 0.754   | 75.1       | 28.0          |
| 実施例8       | MWNT | 2          | ビーズミル処理    | 19.5 | 1.43         |                    | 0.54          | 0.734   | 79.3       | 27.6          |
| 実施例9       | MWNT | 2          | 強酸処理       | 19.2 | 1.58         | -                  | 0.60          | 0.742   | 74.2       | 27.0          |
| 実施例10      | SWNT | 1          | 未処理        | 19.7 | 1.53         | -                  | 0.18          | 0.751   | 76.8       | 26.5          |
| 実施例11      | SWNT | 1          | 強酸処理       | 21.2 | 1.48         | -                  | 0.23          | 0.746   | 74.1       | 27.2          |
| 比較例1       | -    | 0          | -          | 21.7 | 1.52         | -                  | -             | 0.750   | 74.0       | 25.6          |
| 比較例2       | MWNT | 5          | 超音波処理のみ    | 1    | 37.0         | 0.093              | -             | 0.104   | 6.7        | 1.1           |

## 請 求 の 範 囲

## 1. 下記式 (A) 及び (B)



上記一般式 (A)、(B) において、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 値の芳香族基を表わす。

の構成単位から主としてなる全芳香族ポリアミド 100 重量部と、平均直径が 3 00 nm 以下、平均アスペクト比が 5.0 以上のカーボンナノチューブ 0.01 10 ~ 100 重量部とからなる組成物からなり、纖維軸方向にカーボンナノチューブが配向していることを特徴とするコンポジットファイバー。

## 2. カーボンナノチューブが多層カーボンナノチューブであり、下記式 (1)

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

15

式中  $\phi$  は X 線回折測定における方位角、I は 002 結晶面の回折強度である。

にて求められるカーボンナノチューブの配向係数 F が 0.1 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のコンポジットファイバー。

20 3. 偏光ラマン分光測定で入射レーザーを纖維の側面に纖維軸と直交方向から照射したときのカーボンナノチューブ由来のラマンスペクトルにおいて下記式 (2)

$$P = I_{yy} / I_{xx} \quad (2)$$

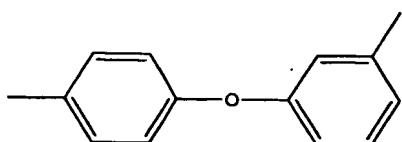
式中、レーザー偏光面を纖維軸と平行に配置した場合の G バンド強度を  $I_{xx}$ ,

レーザー偏光面を繊維軸と垂直に配置した場合のGバンド強度を  $I_{YY}$  とする。  
で表される配向度  $P$  が 0 以上 0.7 以下を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載のコンポジットファイバー。

5 4. 全芳香族ポリアミドが、  $A_{r^1}$  が



及び／または



であり、  $A_{r^2}$  が

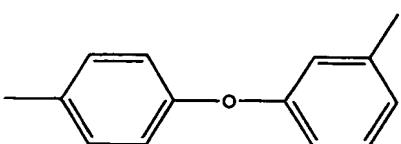


である請求項 1 に記載のコンポジットファイバー。

5. 全芳香族ポリアミドが、  $A_{r^1}$  が



15 及び



であり、  $A_{r^2}$  が



である共重合体であって、その共重合比が 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 である請求項

20 4 に記載のコンポジットファイバー。

6. 上記式(1)で求められる全芳香族ポリアミドの配向係数Fが0.5以上である請求項2または3に記載のコンポジットファイバー。
- 5 7. 用いられるカーボンナノチューブ表面の酸素原子の存在割合が、炭素原子100に対して2~25の範囲である請求項1に記載のコンポジットファイバー。
8. 用いられるカーボンナノチューブは物理的な微細化処理を施したものである請求項1に記載のコンポジットファイバー。
- 10 9. 用いられるカーボンナノチューブはpH0.01~2の強酸による処理を施したものである請求項1に記載のコンポジットファイバー。
10. pH0.01~2の強酸による処理に次いでエステル化させたカーボン  
15 ナノチューブを用いた請求項1に記載のコンポジットファイバー。
11. pH0.01~2の強酸による処理およびエステル化に次いでアミド化させたカーボンナノチューブを用いた請求項1に記載のコンポジットファイバー。
- 20 12. 全芳香族ポリアミドとカーボンナノチューブの混合溶液を調製し、その溶液から紡糸してカーボンナノチューブを配向させることを特徴とする請求項1に記載のコンポジットファイバーの製造方法。
13. 物理的な微細化処理を施したカーボンナノチューブを用いる請求項12  
25 に記載のコンポジットファイバーの製造方法。
14. pH0.01~2の強酸による処理を施したカーボンナノチューブを用いる請求項12に記載のコンポジットファイバーの製造方法。

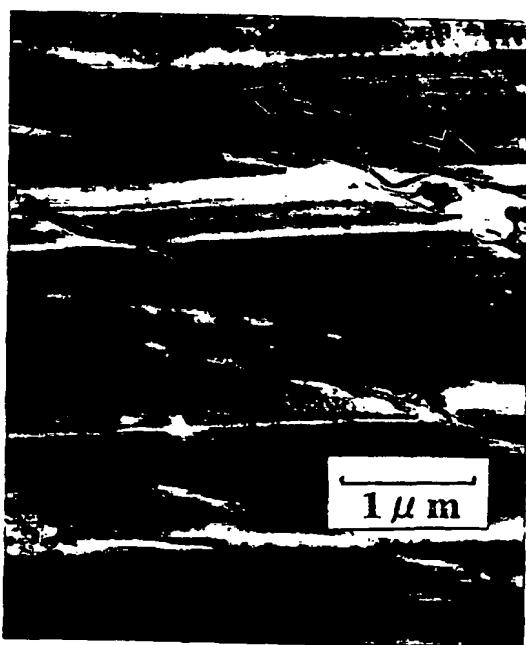
15. pH 0.01～2の強酸による処理に次いでエステル化させたカーボンナノチューブを用いる請求項12に記載のコンポジットファイバーの製造方法。
- 5 16. pH 0.01～2の強酸による処理およびエステル化に次いでアミド化させたカーボンナノチューブを用いる請求項12に記載のコンポジットファイバーの製造方法。

1 / 2

図 1

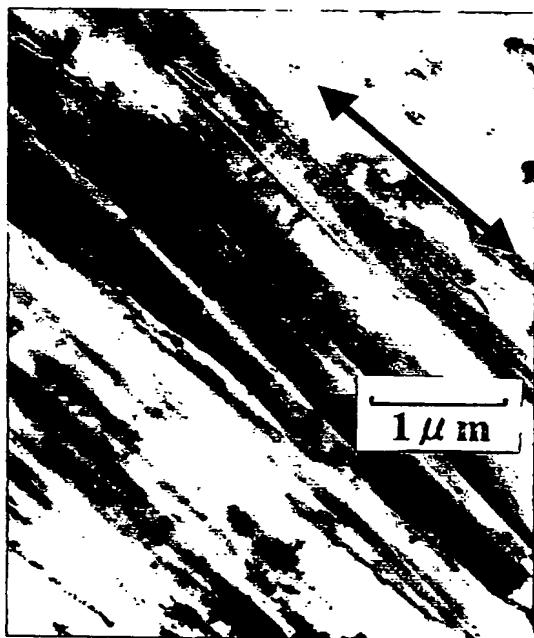


図 2



2 / 2

図 3



BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15487

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl' C08L77/00, C08K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' C08L1/00-101/14, D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | WO 00/69958 A1 (FINA RESEARCH S.A.),<br>23 November, 2000 (23.11.00),<br>Claims 1 to 3, 6, 9, 14; page 5, lines 27 to 28;<br>page 6, lines 1 to 3<br>& US 6331265 B1 & EP 1054036 A1 | 1-8, 12, 13           |
| P, A      | JP 2003-012939 A (Toray Industries, Inc.),<br>15 January, 2003 (15.01.03),<br>Full text<br>(Family: none)  | 1-16                  |
| P, A      | JP 2003-138040 A (Toray Industries, Inc.),<br>14 May, 2003 (14.05.03),<br>Full text<br>(Family: none)  | 1-16                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |
|---|--|

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>21 January, 2004 (21.01.04) | Date of mailing of the international search report<br>03 February, 2004 (03.02.04) |
|--|--|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No.  | Telephone No.      |

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L77/00, C08K7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C08L1/00-101/14, D01F1/00-6/96, D01F9/00-9/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | WO 00/69958 A1 (FINA RESEARCH S. A.) 2000. 11. 23, CLAIMS 1-3, 6, 9, 14, 第5頁27, 28行, 第6頁1-3行 & US 63 31265 B1 & EP 1054036 A1 | 1-8,<br>12, 13   |
| PA              | JP 2003-012939 A (東レ株式会社)<br>2003. 01. 15, 全文 (ファミリーなし)   | 1-16             |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

21. 01. 2004

## 国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

小出 直也

4 J 3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) 関連すると認められる文献 |  |                  |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                        | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| P A                 | J P 2003-138040 A (東レ株式会社)<br>2003. 05. 14, 全文 (ファミリーなし) | 1-16             |